



18 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 197 30 425 A 1**

21 Aktenzeichen: 197 30 425.7
22 Anmeldetag: 16. 7. 97
43 Offenlegungstag: 21. 1. 99

51 Int. Cl.⁶:
C 08 L 23/08
C 08 L 31/04
C 08 K 5/14
C 08 J 3/24
C 09 J 131/04
F 16 B 11/00
C 09 K 3/10
B 32 B 5/18
B 32 B 7/12

DE 197 30 425 A 1

71 Anmelder:
Henkel Teroson GmbH, 69123 Heidelberg, DE

72 Erfinder:
Born, Peter, Dr., 69207 Sandhausen, DE; Höllriegel,
Klaus, 69257 Wiesenbach, DE

56 Entgegenhaltungen:
DE-OS 22 39 067

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- 64 Heißhärtende wäschefeste Rohbau-Versiegelung
- 57 Wärmepumpbare, heißhärtende Zusammensetzungen auf der Basis von festen Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren sowie flüssigen reaktiven Weichmachern mit olefinisch ungesättigten Doppelbindungen und mindestens einem peroxidischen Vernetzungsmittel eignen sich als Versiegelungsmittel von Fein- und Grobnähten im Fahrzeugbau. Bei Zusatz von Treibmitteln zu diesen Zusammensetzungen lassen sich diese als Unterfütterungsklebstoffe einsetzen. Die bevorzugten Einsatzgebiete sind im Rohbau bei der Fertigung von Automobilen.

DE 197 30 425 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft wärmpumpbare, heißhärtende Massen auf der Basis von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren (EVA), deren Verwendung als Versiegelungsmassen oder Unterfütterungsklebstoff sowie ein Verfahren zum Versiegeln von Nähten im Fahrzeugbau und ein Verfahren zur Unterfütterung von Sandwich-Bauteilen im Fahrzeugbau.

Im Maschinen-, Fahrzeug- oder Gerätebau insbesondere im Automobilbau, werden die metallischen Komponenten im sogenannten Rohbau zum großen Teil noch mechanisch gefügt und befestigt. Zu den klassischen Befestigungsmethoden gehören Nieten, Schrauben oder Schweißen, insbesondere Punktschweißen sowie Verbördelungsverfahren. Die Nähte zwischen den so gefügten Bauteilen müssen dabei gegen eindringendes Wasser, Staub und dergleichen abgedichtet werden. Gängige Versiegelungsmassen zum Abdichten dieser Nähte sind entweder auf der Basis von Plastisolen oder auf der Basis von Kautschuk-Zusammensetzungen. Aus fertigungstechnischen Gründen werden diese Versiegelungen in der Automobilfertigung zunehmend im Rohbau vorgenommen, d. h. diese Versiegelungsmassen werden im allgemeinen auf die ungereinigte Metalloberfläche appliziert. Die Oberflächen sind häufig mit den verschiedensten Korrosionsschutz- bzw. Ziehölen beschichtet, so daß die dort eingesetzten Versiegelungsmittel durch diese Öle nicht in ihrer Funktion beeinträchtigt werden dürfen. Die Aushärtung der Versiegelungsmittel erfolgt später in den Lacktrockenöfen. Vorher durchlaufen die gefügten und abgedichteten Teile Reinigungs-, Phosphatier- und Tauchgrundierstufen. Durch die in diesen Stufen verwendeten Behandlungsmittel können die Dichtmittel aus den Fugen gespült werden. Aus diesem Grunde müssen alle im Fahrzeugrohbau eingesetzten Dichtstoffe oder Versiegelungsmassen oder Klebstoffe eine sogenannte Wäscherfestigkeit besitzen. Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, sind verschiedene Vorgehensweisen bekannt geworden, z. B. eine thermisch/induktive Vorhärtung oder Vorgelierung von niedrigviskosen, pastösen Kleb-/Dichtstoffen oder Versiegelungsmitteln auf Basis von Plastisolen. Diese Plastisole können dabei PVC-Plastisole sein, wie sie beispielsweise in der DE-A-1769325 oder der DE-A-2200022 beschrieben sind, es sind jedoch auch (Meth)acrylat-Plastisole zu verwenden, wie sie beispielsweise in der DE-A-2454235 oder der DE-A-3523480 genannt sind. Weiterhin seien in diesem Zusammenhang die Plastisole auf Basis von Styrolcopolymeren erwähnt, die in der DE-A-4034725 bzw. der DE-A-4315191 offenbart sind. Zur Erzielung der bei der Verwendung von Plastisolen notwendigen Vorhärtung oder Vorgelierung sind separate Anlagenteile notwendig, in der Regel sind dies spezielle Induktionsheizgeräte oder Heißluft- oder IR-Strahler. Neben den zusätzlichen Investitionskosten hat diese Vorgehensweise einen weiteren Nachteil: Die Vorgelierung muß wegen der kurzen Fertigungstaktzeiten durch eine kurzfristige sehr hohe Temperaturbeaufschlagung erfolgen, so daß die Metallteile kurzfristig sehr hohe Oberflächentemperaturen erhalten. Dies kann zu einer Ölvercrackung der auf den Metalloberflächen befindlichen Korrosionsschutz- bzw. Tiefzieh-Feten und Ölen führen.

Weiterhin sind Dicht- und Versiegelungsmittel auf der Basis von Kautschuken bekannt, die warm appliziert werden. Nach dem Abkühlen auf Umgebungstemperatur besitzen diese Mittel eine so hohe Eigenviskosität, so daß sie wenige Minuten nach dem Auftrag wäscherbeständig sind. Warm applizierbare Kautschuk-Zusammensetzungen werden sehr viel im Rohbau in der Automobilfertigung als Klebstoffe, Dichtstoffe und Versiegelungsmittel eingesetzt. Dabei enthalten diese Zusammensetzungen Kautschuke, insbesondere vulkanisierbare Kautschuke auf der Basis von 1,4-Polybutadienen und/oder 1,4-Polyisoprenen. Diese Zusammensetzungen enthalten vorzugsweise flüssige Polydiene niedrigen Molekulargewichts, Schwefel und ggf. Beschleuniger für die Schwefelvulkanisation. Zusätzlich können diese Zusammensetzungen hochmolekularen, sogenannten Festkautschuk enthalten, wobei sowohl die flüssigen Polydiene also auch der Festkautschuk funktionelle Gruppen wie z. B. Hydroxylgruppen, Carboxylgruppen, Anhydridgruppen oder Epoxygruppen enthalten können. Die Verwendung dieser Kautschuk-Zusammensetzungen als Kleb-/Dichtstoffe sind Gegenstand einer Reihe von Patentanmeldungen, beispielhaft erwähnt seien hier die EP-A-97394, EP-A-309903, EP-A-309904, DE-A-3834818, DE-A-4120502, DE-A-4122849 und EP-A-356715. Diese Kautschukzusammensetzungen besitzen jedoch vor der Aushärtung in den Lacktrockenöfen eine klebrige Oberfläche und sind durch mechanischen Druck sehr leicht deformierbar. Dies ist insbesondere bei deren Verwendung bei Anbauteilen wie z. B. Türen, Motorhauben oder Kofferraumdeckeln ein entscheidender Nachteil, da diese im Fertigungsprozeß häufig gestapelt und zwischengelagert werden müssen. Die klebrige Oberfläche bindet dabei sehr viel Staub und Schmutz, die leichte mechanische Deformierbarkeit führt insbesondere bei Nähten im Sichtbereich häufig zu Druckstellen von der Handhabung, so daß das optische Erscheinungsbild der abgedichteten Fuge nachteilig beeinflusst wird.

Einen Teil der oben geschilderten Probleme hat man dadurch versucht zu lösen, daß zweikomponentige Kautschuksysteme angewendet werden, so beschreibt die EP-A-181441 ein zweikomponentiges System bestehend aus einem hydroxyfunktionellen 1,3-Polybutadien und einer zweiten Komponente, die aus einem Polymer basierend auf 1,3-Butadien besteht und laterale Succinanhydridgruppen enthält. Die EP-A-356715 beschreibt ein zweikomponentiges System bestehend aus einem Polymer A, das mindestens 2 Hydroxylgruppen per Makromolekül enthält und einer zweiten Komponente, die verträglich ist mit Komponente A und die im Mittel mindestens 2 Carboxylgruppen oder Carbonsäureanhydridgruppen per Molekül enthält. Durch geeignete Katalysatoren können diese zweikomponentigen Materialien bei Raumtemperatur bereits über die Veresterungsreaktion eine gewisse Festigkeit erreichen. Die Endfestigkeit wird durch ein zusätzlich eingebautes Schwefelvulkanisationssystem bei der Vulkanisation in den Lacktrockenöfen erzielt. Eine ausreichende Druck- und Griffestigkeit wird bei diesen zweikomponentigen Systemen jedoch erst etwa 30 Minuten nach Auftrag des Materials erreicht. Dies bedeutet, daß die entsprechenden Bauteile erst etwa 30 Minuten nach Materialauftrag weiter bearbeitet werden können. Außerdem benötigen zweikomponentige Systeme, insbesondere derartig hochviskose Systeme, aufwendige Dosier- und Mischapparaturen um eine einigermaßen verlässliche Prozeßsicherheit gewährleisten zu können.

Schmelzklebstoff-Zusammensetzungen gemäß herkömmlichen Stand der Technik würden zwar durch ihren raschen Festigkeitsaufbau nach Abkühlung eine rasche Druck- und Griffestigkeit einer derartigen Versiegelung ermöglichen, diese Schmelzklebstoffe haben jedoch zwei entscheidende Nachteile:

- sie benötigen sehr hohe Auftragstemperaturen
- wegen ihres thermoplastischen Charakters erweichen und fließen sie bei den Temperaturen der Lacktrockenöfen,

so daß sie aus dem Nahtbereich herausfließen würden.

Es bestand also die Aufgabe, warmpumpbare, in der Hitze härtende Zusammensetzungen bereitzustellen, die im Automobilbau in der Rohbauphase direkt auf die ungereinigten Blechoberfläche aufgetragen werden können und die bei der Verwendung als Versiegelungsmittel bereits sehr kurze Zeit nach dem Materialauftrag ausreichende Druck- und Griff-
festigkeit besitzen, so daß die entsprechenden Bauteile sofort weiter bearbeitet werden können. Außerdem sollen diese
Versiegelungsmittel eine klebfreie Oberfläche besitzen, damit sich auf diesen kein Staub oder Schmutz festsetzen kann.
Außerdem gewährleistet eine klebfreie Oberfläche dieser Versiegelungsmittel, daß Anlagen- und Maschinenteile in denen
derartig versiegelte Automobilbauteile weiter verarbeitet werden nicht durch diese Versiegelungsmittel kontaminiert
werden. Außerdem soll das Bindemittelsystem so beschaffen sein, daß auch bei den breiten Temperaturspannen, die
beim Einbrennen der Elektrotacklackierung bei der Automobilfertigung die Härtung bzw. Vernetzung des Versiege-
lungsmittels stattfinden kann. Dabei muß gewährleistet sein, daß die gehärteten Versiegelungsmittel eine ansprechende
glatte Oberfläche besitzen, da sich diese Nähte häufig im Sichtbereich befinden. Es dürfen aus Korrosionsschutzgründen
keine Poren oder offenen Blasen auftreten. Weiterhin müssen diese Oberflächen durch die gängigen in der Automobil-
fertigung verwendeten Lacke überlackierfähig sein.

Die Lösung der Aufgabe ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie beruht im wesentlichen auf der Verwendung von
heißhärtenden Zusammensetzungen, die mindestens ein festes Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (EVA-Copolymer) mit
einem Erweichungspunkt über 50°C, gemessen nach der Ring & Ball-Methode nach ASTM D28, mindestens einen flüs-
sigen reaktiven Weichmacher mit olefinisch ungesättigten Doppelbindungen sowie mindestens ein peroxidisches Vernet-
zungsmittel enthalten.

Die Verwendung von Weichmachern in peroxidhaltigen Ethylen-Vinylacetat-Copolymer-Zusammensetzungen ist
zwar im Prinzip bekannt, jedoch weisen die Hersteller von EVA-Copolymeren darauf hin, daß hierfür nur extrem gesä-
tigte Produkte geeignet seien, da diese keinerlei Einfluß auf die Peroxid-Vulkanisation ausüben. Gemäß Herstelleranga-
ben kommen als Weichmacher in erster Linie paraffinische Mineralöle mit sehr geringer Ungesättigkeit (olefinische Dop-
pelbindungen) in Frage. Weiterhin werden konkret vorgeschlagen Adipat- und Sebacat-Weichmacher wie z. B. Adipin-
säurebenzoyloctylester (Adimoll BO) sowie Alkylsulphonsäureester des Phenols (Mesamoll).

Zur Erzielung des Schmelzklebstoff-ähnlichen Charakters enthalten die erfindungsgemäßen Versiegelungsmittel
EVA-Copolymere die bei Raumtemperatur fest sind, d. h. sie müssen einen Erweichungspunkt von über 50°C haben, wo-
bei dieser Erweichungspunkt nach der Ring & Ball-Methode gemäß ASTM D28 gemessen wird.

Um die Versiegelungsmittel mit den üblichen im Automobilbau eingesetzten Applikationsgeräten und erforderlichen
Drucksatzraten warmverpumpbar zu machen, müssen die EVA-Copolymeren weichgemacht werden. Unter warmver-
pumpbar im Sinne der vorliegenden Erfindung soll verstanden werden, daß die Versiegelungsmittel bei Temperaturen
zwischen 60°C und 110°C, vorzugsweise zwischen 70°C und 100°C eine ausreichend niedrige Viskosität besitzen, damit
sie mit den üblichen Pumpen, Fördereinrichtungen und Applikationsgeräten verarbeitet werden können.

Als flüssige reaktive Weichmacher mit olefinisch ungesättigten Doppelbindungen können Flüssigkautschuke aus der
folgenden Gruppe der Homo- und/oder Copolymeren ausgewählt werden:

Polybutadiene, insbesondere 1,4-, 1,3- und 1,2-Polybutadien, Polyisoprene, Styrol-Butadien-Copolymere, Butadien-
acrylnitril-Copolymere wobei vorzugsweise zumindest ein Teil dieser Polymeren endständige und/oder (statistisch ver-
teilte) seitenständige funktionelle Gruppen haben können. Beispiele für derartige funktionelle Gruppen sind Hydroxy-,
Carboxyl-, Carbonsäureanhydrid-, Epoxy- oder Aminogruppen. Das Molekulargewicht dieser flüssigen Dienhomo- und/
oder Copolymeren ist typischerweise unterhalb von 20.000, vorzugsweise zwischen 1.000 und 10.000.

Zusätzlich zu den vorgenannten Polydienen können noch weitere Verbindungen mit olefinisch ungesättigten Doppel-
bindungen mitverwendet werden, hierzu zählen insbesondere die hoch siedenden (Meth)-acrylsäureester, insbesondere
Pentyl(meth)acrylat, Isoamyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl-(meth)acrylat
sowie die entsprechenden Octyl-, 3,5,5-Trimethylhexyl-, Decyl-, Dodecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl-, Octadecenyl-
(meth)acrylate sowie die entsprechenden Ester der Malein-, Fumar-, Tetrahydrophthal-, Croton-, Isocroton-, Vinyl-
essig- und Itaconsäure. Bevorzugt eingesetzt werden können (Meth)acrylate mit mehr als einer Doppelbindung pro Molekül,
z. B. Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Propylenglykoldi(meth)acrylat, Trimethylengly-
koldi(meth)acrylat, Neopentylglykoldi(meth)acrylat, 1,3-Butylenglykoldi(meth)acrylat, 1,4-Butylenglykoldi-
di(meth)acrylat, 1,6-Hexamethylenglykoldi(meth)acrylat, 1,10-Decamethylenglykoldi(meth)acrylat, Triethylolpro-
pantri(meth)-acrylat, Pentaerythritetra(meth)acrylat oder Pentaerythrittri(meth)acrylat. Weiterhin sind die Acrylsäure-
und Methacrylsäuresalze von zweiwertigen Metallen geeignet. Beispielhaft erwähnt seien hier die entsprechenden Zink-
diacrylate und Zinkdimethacrylate.

Als Auswahlkriterium für die peroxidischen Vernetzungsmittel sind die folgenden Faktoren wichtig:

- Die Peroxide müssen unter Pumpbedingungen d. h. im Temperaturbereich zwischen etwa 70 und 120°C eine aus-
reichende Stabilität besitzen, so daß bei diesen Temperaturen und Applikationsbedingungen noch keine nennens-
werte Härtungsreaktion stattfindet,
- bei den Temperaturen des Einbrennofens für die Elektrotacklackierung, d. h. bei Temperaturen zwischen 160
und 240°C muß die Zerfallsgeschwindigkeit der Peroxide hinreichend schnell sein um innerhalb von 15 bis 30 Mi-
nuten (Verweildauer im Lackofen) eine Vernetzung des Versiegelungsmittels zu gewährleisten.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sogenannte Kicker oder Aktivoren enthalten, die die
peroxidische Vernetzung beschleunigen, beispielhaft erwähnt seien hier aromatische Amine sowie Metalloxide wie z. B.
Zinkoxid.

Gegen den thermischen, thermooxidativen, Ozon- oder hydrolytischen Abbau der erfindungsgemäßen Zusammenset-
zungen können konventionelle Stabilisatoren eingesetzt werden. Hierzu zählen z. B. die sterisch gehinderten Phenole
oder Aminderivate oder auch insbesondere Carbodiimid-Stabilisatoren, oder Polycarbodiimid-Derivate wobei die letzt-

genannten vorzugsweise als Masterbatch in einem EVA-Copolymer eingesetzt werden.

Die Füllstoffe können aus einer Vielzahl von Materialien ausgewählt werden, insbesondere sind hier zu nennen Kreiden, natürliche oder gemahlene Calciumcarbonate, Silikate, hier insbesondere die Aluminiumsilikate oder Magnesiumaluminiumsilikate oder Magnesiumalkalialuminiumsilikate oder auch Talkum oder Graphit oder Ruß. Zur Herstellung von spezifisch leichten Versiegelungsmaterialien können die Füllstoffe auch anteilig durch Kunststoff-Mikrohohlkugeln ersetzt werden, wobei diese Mikrohohlkugeln entweder in der vorexpandierten Form eingesetzt werden können oder aber in der kompakten Form, die erst während der Aushärtung des Versiegelungsmittels im Lacktrockenofen expandieren. Derartige Mikrohohlkugeln sind beispielsweise in der EP-A-586541 oder der US-A-4829094 offenbart.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Farbpigmente wie z. B. Titandioxid, Eisenoxide oder Farbrüße enthalten. Zur Verminderung der Feuchtigkeitsempfindlichkeit kann es zweckmäßig sein, wasserbindende Mittel wie insbesondere Calciumoxid in Mengen zwischen 1 und 10 Gew.-% in die Formulierungen einzuarbeiten.

Bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Unterfütterungsklebstoff zur Unterfütterung von Sandwich-Bauteilen enthalten diese Zusammensetzungen noch an sich bekannte Treibmittel aus der Klasse der Azoverbindungen, N-Nitrosoverbindungen, Sulphonylhydrazide oder Sulphonylsemicarbazide. Für die erfindungsgemäß zu verwendenden Azoverbindungen seien beispielhaft das Azobisisobutyronitril und insbesondere das Azodicarbonamid genannt. Aus der Klasse der Nitrosoverbindungen sei beispielhaft das Di-nitrosopentamethylentetramin genannt, aus der Klasse der Sulphonylhydrazide das 4,4'-Oxibis(benzolsulphonsäurehydrazid) das Diphenylsulphon-3,3'-Disulphonyldiazid oder das Benzol-1,3-Disulphonyldiazid, aus der Klasse der Semicarbazide sei das p-Toluolsulphonylsemicarbazid genannt. Anstelle der vorgenannten Treibmittel können jedoch auch die nicht expandierten Mikrohohlkugeln treten, die bekanntlich in ihrer nicht expandierten Form thermoplastische Polymerpulver darstellen, die mit niedrigsiedenden organischen Flüssigkeiten getränkt bzw. gefüllt sind. Zum Einsatz als Unterfütterungsklebstoff sollen diese Zusammensetzungen während der Härtung um etwa 20% bis etwa 250% in ihrem Volumen expandieren. Einsatzbereiche für derartige Unterfütterungsklebstoffe sind die folgenden Sandwich-Strukturen im Automobilbau: Dachspiegel mit Dachaußenhaut, Motorhaube bzw. Kofferraumdeckel mit Verstärkungsrahmen, Stahlschiebedachdeckel mit Verstärkungsrahmen, Innenblech mit Außenblech bei Türkonstruktionen, Fensterschachtverstärkung mit Tür Außenblech, Sideimpact-Crash-Leiste gegen Tür Außenblech. Die Expansion des Unterfütterungsklebstoffes stellt sicher, daß trotz der thermischen Ausdehnung der Bleche oder bei der Blechbewegung, die durch die Erwärmung im Lacktrockenofen hervorgerufen wird, sowie trotz der Fertigungstoleranzen die Benetzung des zweiten Substrats mit dem Unterfütterungsklebstoff sichergestellt wird.

In den nachfolgenden Ausführungsbeispielen soll die Erfindung näher erläutert werden, wobei die Auswahl der Beispiele keine Beschränkung des Umfangs des Erfindungsgegenstandes darstellen soll.

In einem evakuierbaren Laborkneteter wurden die nachfolgend aufgeführten Zusammensetzungen solange gemischt, bis sie homogen waren. Falls nicht anders angegeben, sind alle Teile in den Beispielen Gewichtsteile.

<u>Beispiel</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>Vergleich</u>
EVA, 39% Vinylacetat ¹⁾	32,61	32,61	32,61	32,61
Talc, < 45 µm Teilchengröße	40,76	40,76	40,76	40,76
Flammruß, gepulvt	0,91	0,91	0,91	0,91
Calciumoxid < 0,1 mm Teilchengröße	3,62	3,62	3,62	3,62
Trimethylolpropantrimethacrylat	3,62	3,62	3,62	3,62
2,5-Dimethyl-2,5di(tert butyl-peroxy-hexin)-3 (45%lg)	1,27	1,27	1,27	1,27
Polycarbodiimid / EVA-Copolymer	1,82	1,82	1,82	1,82
Diphenylaminderivat (70% Amin/30% Kieselsäure)	0,91	0,91	0,91	0,91
flüssiges Polybutadien ²⁾	14,48			
flüssiges Polybutadien, OH-funktionell ³⁾		14,48		
flüssiges Polybutadien, MSA-Derivat ⁴⁾			14,48	
Diocetyladiolat (DOA)				14,48
Oberflächenbeschaffenheit nach Auftrag ⁵⁾	glatt, staubtrocken	glatt, staubtrocken	glatt, staubtrocken	glatt, staubtrocken
Anfangshaftung auf gedübeltem Stahl ⁶⁾	Kohäsionsbruch	Kohäsionsbruch	Kohäsionsbruch	Kohäsionsbruch
Haftung nach Härtung, 30 min /180° C	Kohäsionsbruch	Kohäsionsbruch	Kohäsionsbruch	Kohäsionsbruch
Haftung nach Härtung, 30 min /180° C + 10 min /230° C	Kohäsionsbruch	Kohäsionsbruch	Kohäsionsbruch	Kohäsionsbruch
Oberflächenbeschaffenheit nach Härtung 30 min /180° C	Geschlossen, glatt, trocken	Geschlossen, glatt, trocken	Geschlossen, glatt, trocken	Blasen, Krater, trocken
Oberflächenbeschaffenheit nach 30 min /180° C + 30 min /230° C ⁷⁾	Geschlossen, glatt, trocken	Geschlossen, glatt, trocken	Geschlossen, glatt, trocken	Viele Blasen, „Pickel“

Anmerkungen:

- 1) Melindex 60
- 2) cis-1,4- Polybutadien ca. 72%, MW ca. 1800
- 3) Polybutadien mit überwiegend endständigen OH-Gruppen, MW ca. 2800
- 4) Polybutadien-Maleinsäureanhydrid-Addukt mit statistisch verteilten Bernsteinsäureanhydrid-Gruppen, MW ca. 1700, ca 7,5 Anhydrid-Einheiten pro Molekül
- 5) Materialtemperatur bei Auftrag ca. 80°C, Beschaffenheit nach Abkühlen
- 6) Karosserie Stahl ST1405, beidit mit ASTM-OI Nr. 1, vor dem Einbrennen
- 7) entspricht Überbrenncyclis

Beispiel 4

Dies ist ein Beispiel für einen expandierenden Unterfütterungs-Klebstoff

5	EVA, 39% Vinylacetat ¹⁾	22,61
	Talc, <45 µm Teilchengröße	43,17
	Flammruß, geperlt	0,91
	Calciumoxid <0,1 mm Teilchengröße	3,62
	Trimethylolpropantrimethacrylat	3,62
10	2,5-Dimethyl-2,5di(tert. butyl-peroxy-hexin)-3 (45%ig)	1,27
	Polycarbodiimid/EVA-Copolymer	0,91
	Diphenylaminderivat (70% Amin/30% Kieselsäure)	0,91
	Zinkoxid	3,00
	Azodicarbonamid	0,50
15	flüssiges Polybutadien, MSA-Derivat ²⁾	19,48

Anmerkungen:

¹⁾ Meltindex 60

²⁾ Polybutadien-Maleinsäureanhydrid-Addukt mit statistisch verteilten Bernsteinsäureanhydrid-Gruppen, MW ca. 1700, ca. 15 Anhydrid-Einheiten pro Molekül

Die Beispiele 1 bis 3 sind erfindungsgemäß Formulierungen für ein Versiegelungsmittel. Zum Vergleich wurde ein ähnliches Versiegelungsmittel hergestellt, das anstelle der flüssigen Polybutadiene Dioctyladipat enthält. Letzteres wird von den Herstellern von EVA-Copolymeren als besonders geeigneter Weichmacher empfohlen. Wie aus den Versuchsergebnissen zu ersehen ist, haben nach dem Einbrennen nur die erfindungsgemäßen Versiegelungsmittel eine brauchbare Oberflächenbeschaffenheit, wie sie insbesondere für zu versiegelnde Nähte im Sichtbereich zu fordern sind. Das Vergleichsbeispiel wurde nach den Informationen gemäß Stand der Technik, d. h. mit einem Weichmacher ohne ungesättigte Bestandteile hergestellt. Bei diesem Versiegelungsmittel ist die Oberflächenbeschaffenheit nach der Härtung völlig unbefriedigend und damit unbrauchbar, dies trifft insbesondere für die Proben zu, die einem sogenannten Überbrennzyklus unterworfen wurden. Dieser Überbrennzyklus simuliert die maximal auftretende Temperatur im Lacktrockenofen für die Elektrotauchlackierung.

Das Beispiel 4 ist ein erfindungsgemäßes Beispiel für einen expandierenden Unterfütterungs-Klebstoff. Wegen der expandierenden Eigenschaften hat dieser Klebstoff im ausgehärteten Zustand natürlich im Inneren eine Porenstruktur, so daß er als Versiegelungsmittel nur bedingt einsetzbar ist.

Patentansprüche

1. Warm pumpbare, heißhärtende Massen auf Basis von Ethylen-vinylacetat-Copolymeren (EVA), dadurch gekennzeichnet, daß sie
 - a) mindestens ein festes EVA-Copolymer mit einem Erweichungspunkt über 50°C, gemessen nach der Ring & Ball-Methode nach ASTM D28,
 - b) mindestens einen flüssigen reaktiven Weichmacher mit olefinisch ungesättigten Doppelbindungen und
 - c) mindestens ein peroxidisches Vernetzungsmittel enthalten.
2. Heißhärtende Massen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als flüssige reaktive Weichmacher die bei Raumtemperatur flüssigen Butadien- und/oder Isoprenhomo- und/oder Copolymeren mit einem Molekulargewichtsbereich von 1000 bis 20000 verwendet werden.
3. Heißhärtende Massen gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein flüssiges Dien-Copolymer funktionelle Gruppen ausgewählt aus der Gruppe Hydroxi-, Amino-, Epoxy-, Carboxy-, Carbonsäureanhydrid-Gruppe enthält.
4. Heißhärtende Massen gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich bei Raumtemperatur flüssige und/oder feste (Meth)acrylat Monomere enthalten.
5. Heißhärtende Massen gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich mindestens ein Hilfs- und/oder Zusatzmittel aus der Gruppe der Stabilisatoren, Aktivatoren für Peroxide ("Kicker"), Füllstoffe, Farbpigmente, Trockenmittel, Treibmittel enthalten.
6. Verwendung der heißhärtenden Massen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche zur Versiegelung von Fein- und Grobnähten im Fahrzeugbau.
7. Verwendung der heißhärtenden Massen gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche als Unterfütterungsklebstoff.
8. Verfahren zur Versiegelung von Grob und/oder Feinnähten im Fahrzeugrohbau gekennzeichnet durch die folgenden Verfahrensschritte
 - a) Fügen der Rohbauteile, gegebenenfalls gefolgt vom (Punkt-)schweißen, Bördeln, Schrauben und/oder Nieten,
 - b) Applizieren der Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 bis 5 auf mindestens ein Rohbauteil, wobei die Versiegelungsmasse eine Temperatur von 60°C bis 110°C, vorzugsweise von 70°C bis 100°C hat,
 - c) ggf. Reinigen/Waschen der gefügten Rohbauteile ggf. gefolgt von üblichen Oberflächenvorbehandlungen,
 - d) Elektrotauchlackierung,
 - e) Härten und/oder Vernetzen der Versiegelungsmasse während des Einbrennens der Elektrotauchlackierung bei Temperaturen zwischen 160°C und 240°C.

9. Verfahren zur Unterfütterung von Sandwich-Bauteilen im Fahrzeugbau gekennzeichnet durch die folgenden Verfahrensschritte

- a) Applizieren der Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 bis 5 auf mindestens ein Rohbauteil, wobei der Unterfütterungsklebstoff ein Treibmittel enthält und eine Temperatur von 60°C bis 110°C, vorzugsweise von 70°C bis 100°C hat,
- b) Fügen der Rohbauteile, gegebenenfalls gefolgt vom (Punkt-)schweißen, Bördeln, Schrauben und/oder Nieten,
- c) ggf. Reinigen/Waschen der gefügten Rohbauteile ggf. gefolgt von üblichen Oberflächenvorbehandlungen,
- d) Elektrotauchlackierung,
- e) Härten und/oder Vernetzen des Unterfütterungsklebstoffes während des Einbrennens der Elektrotauchlackierung bei Temperaturen zwischen 160°C und 240°C, wobei der Klebstoff um 20 bis 250% expandiert.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65